

(11) Número de Publicação: **PT 2220162 E**

(51) Classificação Internacional:  
**C08L 63/00** (2013.01) **C08G 59/00** (2013.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2008.12.15**

(30) Prioridade(s): **2007.12.14 GB 0724378**

(43) Data de publicação do pedido: **2010.08.25**

(45) Data e BPI da concessão: **2013.02.27**  
**089/2013**

(73) Titular(es):

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY**  
**3M CENTER POST OFFICE BOX 33427 SAINT**  
**PAUL, MN 55133-3427** **US**

(72) Inventor(es):

**SOHAIB ELGIMIABI** **DE**

(74) Mandatário:

**MARIA SILVINA VIEIRA PEREIRA FERREIRA**  
**RUA CASTILHO, N.º 50, 5º - ANDAR 1269-163 LISBOA** **PT**

**(54) Epígrafe: COMPOSIÇÕES DE AMORTECIMENTO DA VIBRAÇÃO**

(57) Resumo:

UMA COMPOSIÇÃO PRECURSORA CURÁVEL PARA PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO DE AMORTECIMENTO DA VIBRAÇÃO TENDO UMA DENSIDADE DE MENOS DO QUE 0,9 G/CM3 COMPREENDENDO A REFERIDA COMPOSIÇÃO PRECURSORA (I) UMA OU MAIS RESINAS DE EPÓXI RÍGIDAS, (II) UMA OU MAIS RESINAS DE EPÓXI FLEXÍVEIS, (III) UM PRIMEIRO CONJUNTO DE MICROESFERAS OCAS, (IV) UM SEGUNDO CONJUNTO DE MICROESFERAS OCAS EM QUE AS MICROESFERAS DO PRIMEIRO CONJUNTO SÃO DIFERENTES EM COMPOSIÇÃO DAS MICROESFERAS DO SEGUNDO CONJUNTO E UM AGENTE CURÁVEL CAPAZ DE RETICULAR AS RESINAS DE EPÓXI RÍGIDAS E FLEXÍVEIS. TAMBÉM PROPORCIONADAS SÃO COMPOSIÇÕES DE AMORTECIMENTO DA VIBRAÇÃO OBTENÍVEIS DAS COMPOSIÇÕES PRECURSORAS E MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE TAIS COMPOSIÇÕES DE AMORTECIMENTO DA VIBRAÇÃO.

## RESUMO

### **“COMPOSIÇÕES DE AMORTECIMENTO DA VIBRAÇÃO”**

Uma composição precursora curável para preparação de uma composição de amortecimento da vibração tendo uma densidade de menos do que  $0,9 \text{ g/cm}^3$  compreendendo a referida composição precursora (i) uma ou mais resinas de epóxi rígidas, (ii) uma ou mais resinas de epóxi flexíveis, (iii) um primeiro conjunto de microesferas ocas, (iv) um segundo conjunto de microesferas ocas em que as microesferas do primeiro conjunto são diferentes em composição das microesferas do segundo conjunto e um agente curável capaz de reticular as resinas de epóxi rígidas e flexíveis. Também proporcionadas são composições de amortecimento da vibração obteníveis das composições precursoras e métodos de preparação de tais composições de amortecimento da vibração.

## DESCRIÇÃO

### **“COMPOSIÇÕES DE AMORTECIMENTO DA VIBRAÇÃO”**

#### **Referência Cruzada a Aplicação Relacionada**

Esta aplicação reivindica o benefício da RU 0724378.5, depositada em 14 dezembro, 2007, a divulgação da qual é incorporada por referência na sua totalidade aqui.

#### **Área Técnica**

As composições e o método para fabrico dessas composições proporcionados aqui relacionam-se com composições de amortecimento da vibração baseadas em resinas de epóxi.

#### **Antecedentes**

Muitos veículos de transporte, dispositivos de aparelhos eletrónicos, e máquinas estão sujeitos a barulho e a vibração devido aos ambientes nos quais eles são colocados ou usados. Tais barulho e vibração podem apresentar problemas no seu uso ou função e podem ser irritantes ou prejudiciais para os usuários de tais aparelhos ou dispositivos. Portanto, existe uma necessidade de reduzir o impacto de tais barulho e vibração nos dispositivos, aparelhos e seus usuários. Em muitas aplicações, o barulho e a vibração são reduzidos pela colocação ou fixação em tais veículos ou dispositivos de amortecedores extensionais. Amortecedores extensionais são usualmente almofadas compósitas tendo num lado um adesivo sensível à pressão ou de fusão a quente. Estes são aplicados ao substrato de vibração. Tais placas são difíceis de apor a ou moldar em torno de partes com formas estranhas.

Composições de resina termoendurecíveis têm sido usadas como alternativas às almofadas. Na WO 99/16840, uma

composição de resina de epóxi foi descrita tendo boas propriedades de amortecimento da vibração. No entanto, de acordo com a WO 02/50184, bons valores de amortecimento da vibração foram somente observados numa janela de temperaturas muito estreita. Para aumentar a janela de temperaturas, tiveram de ser usados enchimentos específicos tendo uma alta razão de aspetto ou uma estrutura tipo placa. Para aumentar a janela de temperaturas, a WO 02/50184 descreve o uso de composições de resina alternativas compreendendo resinas de epóxi e um interpolímero termoplástico.

### **Sumário**

Existe ainda uma necessidade de composições tendo propriedades de amortecimento da vibração não só a uma janela de temperaturas de mais do que 30°C mas também tendo boa resistência mecânica a uma janela de temperaturas mais ampla, e.g. da temperatura ambiente até cerca de 100°C. Tais boas propriedades mecânicas são particularmente desejadas quando se empregam as composições de amortecimento da vibração na indústria transportadora, tal como indústria de aeronaves, de motorizados ou de embarcações, onde os componentes aos quais as composições de amortecimento têm sido aplicadas podem ser sujeitos a várias temperaturas e/ou forças mecânicas.

Além disso, em particular na indústria transportadora mas também noutras aplicações, existe uma necessidade contínua para redução do peso para poupar custos de energia. Portanto, composições de amortecimento da vibração tendo uma baixa densidade mas ainda bom amortecimento da vibração e resistência mecânica ao longo de uma janela de temperaturas comparativamente ampla.

Portanto, existe uma necessidade de composições de amortecimento da vibração que sejam injetáveis ou extrudáveis ou que possam ser preparadas a partir de composições precursoras injetáveis ou extrudáveis tendo boas propriedades de amortecimento da vibração ao longo de uma janela de temperaturas comparativamente ampla, força e/ou resistência mecânica suficiente ao longo de temperaturas maiores do que a temperatura ambiente e que além disso tenham uma baixa densidade.

Foi agora descoberto que composições de amortecimento da vibração eficazes de baixa densidade, preferencialmente uma densidade de menos do que  $0,9\text{ g/cm}^3$ , mas ainda tendo boas propriedades de amortecimento da vibração e resistência mecânica (e.g. módulo de Young maior do que 10 MPa) ao longo de uma janela de temperaturas ampla, preferencialmente da temperatura ambiente até pelo menos cerca de  $100^\circ\text{C}$ , podem ser preparadas com composições compreendendo uma mistura de resinas de epóxi flexíveis e rígidas, agentes de cura para reticulação das resinas de epóxi e uma combinação de partículas esféricas ocas.

Portanto, a seguir é proporcionada uma composição precursora curável para preparação de uma composição de amortecimento da vibração tendo uma densidade de menos do que  $0,9\text{ g/cm}^3$  compreendendo a referida composição precursora

- (i) uma ou mais resinas de epóxi rígidas,
- (ii) uma ou mais resinas de epóxi flexíveis,
- (iii) um primeiro conjunto de microesferas orgânicas ocas,

(iv) um segundo conjunto de microesferas inorgânicas ocas em que as microesferas do primeiro conjunto são diferentes em composição das microesferas do segundo conjunto e,

um agente de cura capaz de reticular as resinas de epóxi rígidas e flexíveis.

É também proporcionada uma composição de amortecimento da vibração obtinível pela cura da composição precursora descrita acima.

Além disso, é proporcionado um método de preparação de uma composição de amortecimento da vibração compreendendo.

- a) proporcionar de uma composição precursora,
- b) contacto da composição precursora com uma superfície,
- c) cura da composição precursora.

Adicionalmente é proporcionado um artigo compreendendo uma composição de amortecimento da vibração.

Noutro aspeto ainda é proporcionado o uso de composições para amortecimento de vibrações de componentes de vibração tais como por exemplo um veículo a motor, um veículo a jato ou um ventilador de janela ou seu alojamento.

#### **Descrição Detalhada**

As propriedades de amortecimento da vibração de uma composição de polímero podem ser medidas por análise térmica mecânica dinâmica (ATMD). Uma força oscilante é aplicada a uma dada amostra a várias temperaturas e o deslocamento e/ou a absorção de energia pela amostra

resultante são medidos. Pela medição do desfasamento no deslocamento em comparação com a força aplicada é possível determinar as propriedades de amortecimento do material. O desfasamento é registado como a tangente da fase lag e expresso como "fator de perda" ou "tan delta". O fator de perda depende da temperatura. Quando se traça o fator de perda *versus* a temperatura, o gráfico tem um pico à temperatura de transição do vidro (Tv) da composição de polímero. Portanto, o "pico do fator de perda" é introduzido, o qual é o fator de perda à Tv da composição de polímero. A variação das razões dos ingredientes ou a adição de plastificantes pode influenciar a Tv da composição, *i.e.* a composição pode ser afinada para a temperatura à qual a composição alcança o mais alto amortecimento da vibração. O máximo num gráfico do fator de perda *versus* temperatura pode ser um pico estreito afiado. Isto significa que as propriedades de amortecimento podem ser somente satisfatórias numa janela de temperaturas estreita. No entanto, se são desejadas boas propriedades de amortecimento da vibração ao longo de uma ampla gama de temperaturas, um gráfico do fator de perda *versus* temperatura deve revelar um pico largo ao invés de um pico afiado. A "largura" de tal pico é referida como a amplitude de temperatura no pico do fator de perda. Um fator de perda de mais do que 0,2 é considerado como representando boas propriedades de amortecimento da vibração. Portanto, é desejado o proporcionar de composições tendo uma ampla amplitude de temperatura à volta do pico do fator de perda ao qual o fator de perda ainda alcança um valor de 0,2 ou acima. Quanto maior a amplitude de temperatura, mais ampla é a gama de temperaturas à qual a amostra tem um desempenho de amortecimento suficiente. Preferencialmente, a amplitude de temperatura no pico do fator de perda ao qual o fator de

perda ainda alcança um valor de 0,2 ou acima é maior do que 40°C.

A temperatura de transição do vidro e logo o efeito de amortecimento máximo podem ser ajustados pela modificação da razão dos componentes, em particular a razão das resinas de epóxi flexíveis em relação às rígidas e/ou pela adição de outros polímeros, assim chamados plastificantes. A composição de amortecimento da vibração pode tipicamente ter uma temperatura de transição do vidro (como determinado por ATMD) de mais do que 20°C. A temperatura de transição do vidro pode ser menor do que 120°C ou menor do que 100°C. Tipicamente, a temperatura de transição do vidro é entre cerca de 40 e cerca de 90°C.

As composições proporcionadas aqui têm uma janela comparativamente ampla à qual elas proporcionam bom amortecimento da vibração e podem portanto ser adequadas para substratos de vibração sujeitos a temperaturas de operação variáveis, e.g. de cerca de 15 a cerca de 150°C, ou de cerca de 20 a cerca de 120°C.

Apesar da sua baixa densidade, as composições podem ter suficiente força mecânica como expressa por um módulo de Young de pelo menos acima de 10 MPa como medido por ATMD, preferencialmente acima de uma gama de temperaturas de pelo menos de cerca de 20°C a cerca de 100°C.

As composições de amortecimento da vibração são obtidas pela cura de uma composição precursora.

As composições precursoras são tipicamente extrudáveis ou injetáveis. Elas podem ter uma taxa de extrusão de pelo

menos cerca de 30, preferencialmente 40 g/min através de uma abertura de 4 mm a uma pressão de 5 bar. As composições precursoras, ou cada parte da composição precursora no caso de uma composição de dois componentes, podem, por exemplo, ter uma viscosidade de Brookfield a 25°C de entre cerca de 40 a cerca de 700 Pa.s.

As composições precursoras são baseadas em resinas de epóxi curáveis. Elas compreendem pelo menos uma resina de epóxi rígida e pelo menos uma resina de epóxi flexível, uma combinação de partículas esféricas (microesferas) ocas de diferente tipo químico e um agente de cura para reticulação das resinas de epóxi para formar a composição de amortecimento da vibração. As resinas de epóxi flexíveis e rígidas são tipicamente duas resinas separadas, as quais podem estar reticuladas uma com a outra após cura. No entanto, é também contemplado que as resinas de epóxi flexíveis e rígidas na composição precursora podem estar compreendidas numa resina, *i.e.*, tal resina pode ter componentes de epóxi flexíveis e rígidos.

Foi descoberto que composições tendo propriedades de amortecimento da vibração melhoradas (tendo um pico do fator de perda de mais do que 0,5 e uma amplitude de temperatura no pico do fator de perda ao qual o fator de perda é de pelo menos 0,2 de pelo menos 30°C, preferencialmente pelo menos 40°C) podem ser preparadas pela cura de composições precursoras curáveis (termoendurecíveis) proporcionadas inclusas.

Foi também descoberto que composições tendo propriedades de amortecimento da vibração melhoradas (tendo um pico do fator de perda de mais do que 0,5 e uma amplitude de

temperatura no pico do fator de perda ao qual o fator de perda é de pelo menos 0,2 de pelo menos 30°C, preferencialmente pelo menos 40°C) e que tenham uma densidade de menos do que 0,9 g/cm<sup>3</sup> ou menos do que 0,7 g/cm<sup>3</sup>, preferencialmente menos do que 0,6 g/cm<sup>3</sup> podem ser preparadas pela cura de composições precursoras curáveis (termoendurecíveis) proporcionadas inclusas.

Foi adicionalmente descoberto que composições tendo propriedades de amortecimento da vibração melhoradas (tendo um pico do fator de perda de mais do que 0,5 e uma amplitude de temperatura no pico do fator de perda ao qual o fator de perda é de pelo menos 0,2 de pelo menos 30°C, preferencialmente pelo menos 40°C) e que tenham uma densidade de menos do que 0,9 g/cm<sup>3</sup> ou menos do que 0,7 g/cm<sup>3</sup>, preferencialmente menos do que 0,6 g/cm<sup>3</sup> e as quais têm um módulo de Young de pelo menos 10 MPa a uma temperatura de 100°C podem ser preparadas pela cura de composições precursoras curáveis (termoendurecíveis) proporcionadas inclusas.

A composição precursora pode ser uma composição de duas partes ou uma composição de uma parte. Numa composição de duas partes, a primeira parte compreende tipicamente um agente de cura e a segunda parte compreende tipicamente a resina de epóxi, em que a segunda parte está separada da primeira parte. As razões da primeira parte e da segunda parte são escolhidas tal que as quantidades molares de agente de cura e de resinas de epóxi sejam numa gama à qual a reticulação da resina de epóxi ocorre. A combinação dos dois componentes inicia o processo de cura. Preferencialmente o agente de cura é capaz de iniciar a cura à temperatura ambiente. Numa composição de um

componente, a cura é iniciada pela submissão da formulação a temperaturas elevadas, em que o agente de cura é selecionado tal que essencialmente nenhuma reticulação ocorra à temperatura de armazenamento, a qual é tipicamente temperatura ambiente (25°C).

Preferencialmente, a composição precursora é uma composição de duas partes.

Os ingredientes das composições precursoras e conformemente também as composições de amortecimento da vibração obteníveis das composições precursoras são descritos em maior detalhe abaixo.

### **Resinas de epóxi**

As resinas de epóxi são polímeros derivados por polimerização através da reação de abertura do anel de um composto orgânico tendo um anel de oxirano (epóxidos). Tais materiais incluem epóxidos poliméricos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos ou heterocíclicos. Materiais adequados têm pelo menos dois grupos epóxi reativos, *i.e.*, polimerizáveis ou reticuláveis, preferencialmente terminais por molécula. Tipicamente, as resinas de epóxi são preparadas pela polimerização de monómeros contendo o grupo de epóxi. Monómeros adequados são tipicamente os produtos da reação de uma epihalohadrina com um polihidroxihidrocarboneto originando éteres de mono, bi ou poliglicidílo.

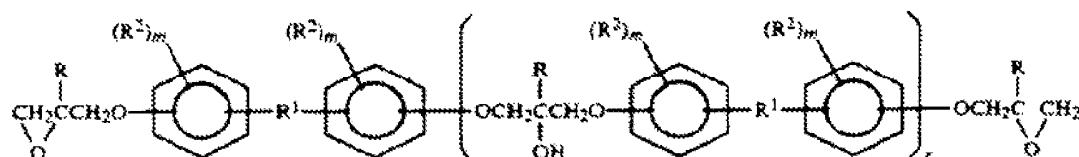
### **Resinas de epóxi rígidas**

Como usadas aqui, as resinas de epóxi rígidas são resinas de epóxi compreendendo unidades de repetição derivadas de éteres de glicidílo de fenóis ou de fenóis polinucleares

incluindo os seus derivados. Exemplos incluem éteres de mono, di ou poliglicidilo de *p,p'*-diidroxibenzilo, de *p,p'*-diidroxifenilosulfona, de *p,p'*-diidroxibenzofenona, de 2,2'-diidroxifenilosulfona, de *p,p'*-diidroxibenzofenona, de 2,2-diidroxi-1,1-dinaftilometano, e os isómeros 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', e 4,4' de misturas de diidroxidifenilometano, de diidroxidifenilodimetilometano, de diidroxidifeniloetilometilometano, de diidroxidifenilometilopropilometano, de diidroxidifeniloetilofenilometano, de diidroxidifenilopropilenofenilometano, de diidroxifenilobutilofenilometano, de diidroxidifenilotolilometano, de diidroxidifenilotolilometilometano, de diidroxidifenilodiclohexilometano, de diidroxidifenilociclohexano ou suas combinações. Exemplos preferenciais incluem éteres de glicidilo ou diglicidilo de bisfenol A, bisfenol F, suas misturas ou combinações.

Tais éteres de glicidilo podem ser preparados, por exemplo, pela reação dos correspondentes areos funcionalizados por hidroxilo com um excesso de epicloroidrina.

Exemplos típicos de resinas de epóxi rígidas incluem aquelas representadas pela fórmula geral (I):



na qual

R representa H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tal como metilo, etilo, propilo, butilo, isopropilo,

R<sup>1</sup> é em cada ocorrência independentemente um alquíleno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> (e.g. propileno, 1-metiloetileno ou 1,1-dimetilometileno), uma ligação direta ou carbonilo,

R<sup>2</sup> é em cada ocorrência independentemente H, ou um alquilo, tal como um alquíleno C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>,

m é separadamente, em cada ocorrência, um número inteiro de 0 a 3

r pode ser 0 ou um número inteiro > 0 e escolhido tal que o peso molecular desejado da resina possa ser alcançado.

Exemplos de resinas de epóxi rígidas comercialmente disponíveis baseadas no éter de diglicidílio de bisfenol A incluem aqueles disponíveis sob o nome comercial EPON 828, EPON 1001, EPON 1310 e EPON 1510 da Hexion Speciality Chemicals GmbH, Rosbach, Alemanha, e DER-331, DER-332, e DER-334 disponíveis da Dow Chemical Co. Resinas comerciais baseadas no éter de diglicidílio de bisfenol F incluem, e.g., EPICLON 830 disponível da Dainippon Ink and Chemicals, Inc. Resinas baseadas em combinações de bisfenol A e F estão comercialmente disponíveis, por exemplo, como EPIKOTE 232 da Resolution Performance Products.

As resinas de epóxi rígidas têm tipicamente um peso molecular na gama de cerca de 170 a cerca de 10.000, preferencialmente de cerca de 200 a cerca de 3.000 g/mol.

A resina de epóxi rígida pode ser um sólido, uma pasta ou um líquido à temperatura ambiente (25°C) ou pode ser um sólido ou pasta disperso numa resina de epóxi líquida.

As resinas de epóxi rígidas estão tipicamente presentes na composição numa quantidade de 20 a cerca de 40% p. com base no peso total da composição precursora ou de amortecimento da vibração.

### **Resinas de epóxi flexíveis**

Como usadas aqui, as resinas de epóxi flexíveis são resinas de epóxi compreendendo unidades de repetição derivadas de monómeros tendo duas frações de epóxido separadas uma da outra por pelo menos um grupo espaçador. O grupo espaçador pode ser uma cadeia de alquilo, de alcoxi ou de polioxialquilo, tendo pelo menos 6 ou pelo menos 7 átomos catenários lineares. A cadeia pode estar não substituída ou substituída com um ou mais grupos alquilo, alcoxi ou polioxialquilo idênticos ou diferentes, lineares, ramificados ou cílicos. Preferencialmente o número de substituintes é menor do que o número de átomos catenários.

A cadeia é superior em pelo menos partes do seu comprimento, preferencialmente superior no seu comprimento total, livremente rotativa, *i.e.* flexível. Portanto, as resinas de epóxi são referidas como resinas de epóxi "flexíveis".

As resinas de epóxi flexíveis podem ser alifáticas ou aromáticas.

As resinas de epóxi flexíveis alifáticas compreendem unidades de repetição derivadas de monómeros compreendendo pelo menos dois grupos epóxi ou grupos de éter de glicidilo separados por uma cadeia de alquilo, de alcoxi ou de polioxialquilo, tendo pelo menos 6 ou pelo menos 7 átomos catenários (lineares). Em algumas formas de realização, o

grupo espaçador pode conter menos do que 30 ou menos do que 20 ou menos do que 15 átomos catenários lineares. Cadeias de alcoxi ou de polioxialquilos são preferenciais. Exemplos típicos incluem éteres de glicidilo ou éteres de diglicidilo de polioxipolióis tais como, por exemplo, glicóis ou alcanedióis de polioxialquileno, etc.

As resinas de epóxi flexíveis alifáticas podem ser geralmente descritas pela fórmula (II):

**E1-R-E2 (III),**

na qual

E1 e E2, independentemente um do outro, representam um epóxido ou éter de glicidilo e R representa um grupo espaçador sendo uma cadeia de alquilo, de alcoxi ou de polioxialquilo, tendo pelo menos 6 ou pelo menos 7 átomos catenários (lineares).

Preferencialmente R é um alcoxi ou polioxialquileno tal como, por exemplo, um grupo compreendendo uma ou mais unidades de etilenooxi ou propilenooxi ou suas combinações.

As resinas de epóxi flexíveis aromáticas compreendem unidades de repetição derivadas de monómeros contendo pelo menos dois éteres de glicidilo aromáticos ou pelo menos um éter de glicidilo aromático e um grupo de éter de glicidilo separado por um grupo espaçador, sendo o grupo espaçador uma cadeia de alquilo, de alcoxi ou de polioxialquilo, tendo pelo menos 6, ou pelo menos 7 átomos catenários (lineares).

As resinas de epóxi flexíveis aromáticas podem ser geralmente descritas pela fórmula (III):

**E3-R-E4 (III),**

na qual

E3 e E4, independentemente um do outro, representam um grupo epóxi, um grupo de éter de glicidilo ou um grupo aromático carregando uma fração de epóxi ou de éter de glicidilo e em que pelo menos um de E3 e E4, preferencialmente ambos, representam um grupo aromático carregando uma fração de epóxi, tal como um grupo de éter de glicidilo.

Os grupos aromáticos carregando frações de epóxi, tais como grupos de éter de glicidilo, incluem, por exemplo, grupos de fenilo do éter de glicidilo, os quais podem ou não estar substituídos, tais como por exemplo, mas não se limitando a, éteres de glicidilo de *p,p'*-diidroxibenzilo, de *p,p'*-diidroxifenilosulfona, de *p,p'*-diidroxibenzofenona, de 2,2'-diidroxifenilosulfona, de *p,p'*-diidroxibenzofenona, de 2,2-diidroxi-1,1-dinaftilometano, e os isómeros 2,2', 2,3', 2,4', 3,3', 3,4', e 4,4' de diidroxidifenilometano, de diidroxidifenilodimetylometano, de diidroxidifeniloetilometilometano, de diidroxidifenilometilopropilometano, de diidroxidifeniloetilofenilometano, de diidroxidifenilopropilenofenilometano, de diidroxifenilobutilofenilometano, de diidroxidifenilotolilometano, de diidroxidifenilotolilometilometano,

diidroxidifenilodiclohexilometano, de diidroxidifeniloclohexano ou suas combinações.

R representa um grupo espaçador sendo uma cadeia de alquilo, de alcoxi ou de polioxialquilo, tendo pelo menos 6 ou pelo menos 7 átomos catenários (lineares).

As resinas de epóxi flexíveis podem ser preparadas, por exemplo, pela reação dos correspondentes compostos hidroxi alifáticos com um excesso de epicloroidrina, como por exemplo descrito na Pat. dos E.U.A. No. 5,308,895.

As resinas de epóxi flexíveis aromáticas estão comercialmente disponíveis, por exemplo da Cardolite Corporation, Newark, NJ, EUA, tal como por exemplo como Cardolite NC 514.

As resinas flexíveis podem estar tipicamente presentes nas composições em quantidades de cerca de 5 a cerca de 25% p com base no peso da composição precursora ou de amortecimento.

### **Agentes de cura (endurecedores)**

A formulação comprehende adicionalmente um agente de cura capaz de curar (reticular) as resinas de epóxi. O agente de cura pode ser qualquer agente de cura capaz de reticular (curar) as resinas de epóxi e conhecido de um perito na técnica. Preferencialmente, o agente de cura é capaz de reticular à temperatura ambiente ou a temperaturas acima da temperatura ambiente (25°C). Exemplos incluem agentes de cura terminados em amina (aminas primárias) mas também aminas secundárias. Tais aminas incluem alquilos lineares ou ramificados, poliéteres, alquiloaminas contendo grupos

amina primários e/ou secundários e também polímeros terminados em amina contendo grupos aromáticos na sua coluna vertebral. Preferencialmente, o agente de cura tem um peso molecular maior do que 150 g/mol, por exemplo entre 200 e 700 g/mol. Tipicamente, o agente de cura tem um peso molecular de menos do que 3000 g/mol.

Anidridos, incluindo dianidridos, e cianodiamidas ou dicianodiamidas e seus derivados podem também ser usados como agentes de cura. A escolha do agente de cura pode determinar se a composição é uma composição de uma parte ou de duas partes e a temperatura de cura ótima da composição.

Para uma composição de dois componentes são tipicamente usados agentes de cura de aminas primárias ou secundárias ou de anidrido. Para uma composição de um componente pode ser usado um agente de cura de cianoamida ou de dicianoamida.

Exemplos de agente de cura adequado incluem aqueles de acordo com a fórmula geral



na qual  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^4$  representam, independentemente um do outro, hidrogénio, uma fração alquilo linear ou ramificada ou polioxialquilo linear ou ramificada.

Os resíduos  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^4$  podem conter um hidrocarboneto tendo cerca de 1 a 25 átomos de carbono ou um poliéter tendo de 3 a 25 átomos de carbono. Preferencialmente, um, mais preferencialmente dois, e o mais preferencialmente todos os  $R^1$ ,  $R^2$  e  $R^4$  são hidrogénios.

$R^3$  representa um grupo alquilo, alquiloamina, poliamidoalquíleno, poliaminoalquíleno, alquilo éter ou polioxialquíleno linear ou ramificado. Preferencialmente,  $R^3$  é um poliéter e o agente de cura é uma poliéteramina ou uma poliéterdiamina incluindo aquelas poliéteraminas que podem ser derivadas de polipropilenoóxido ou polietilenoóxido.  $R^3$  pode ser também uma poliamidoamina ou uma poliamidodiamina incluindo aquelas que podem ser derivadas pela reação de um ácido carboxílico dímero ou trímero com uma poliéteramina.

Poliéteraminas adequadas incluem mas não estão limitadas àquelas correspondendo à fórmula geral



com  $n$  sendo entre 1 e 34 (inclusive), tal como por exemplo 1, 2, 3, 4, 5, ou entre 1 e 2 (tal como por exemplo 1,5 ou 1,7), entre 2 e 3 (tal como por exemplo 2,5 ou 2,7), entre 3 e 4 (e.g. 3,5 ou 3,7), entre 4 e 5 (e.g. 4,5 ou 4,7), ou  $n$  sendo 31, 32, 33 ou entre 31 e 33.

Podem também ser adequadas combinações de agentes de cura, por exemplo, uma combinação de duas ou mais poliéterdiaminas.

Exemplos de agentes de cura comerciais adequados incluem (mas não estão limitados a) aqueles disponíveis sob o nome

comercial PC AMINE DA da Nitroil, Alemanha ou JEFFAMINE da Huntsman, Bélgica.

Tipicamente, o um ou mais agentes de cura podem estar presentes numa quantidade de cerca de 10 a cerca de 25% p, com base na quantidade total da composição precursora ou da composição de amortecimento da vibração.

### **Catalisadores da Cura**

A composição pode adicionalmente compreender um catalisador para a reação de uma resina de epóxi com um composto curativo de epóxi para a aceleração do processo de cura. Tais catalisadores são bem conhecidos daqueles peritos na técnica e incluem catalisadores orgânicos, tais como ureias, imidazóis, e catalisadores inorgânicos tais como trihaletos de boro (por exemplo trifluoreto de boro) ou catalisadores de sais de metal. Catalisadores de sais de metal adequados incluem sais de metal do grupo I, de metal do grupo II ou lantanoides em que o anião é selecionado de nitratos, de iodetos, de tiocianatos, de triflatos, de alcóxidos, de percloratos e de sulfonatos. Nitratos, iodetos, tiocianatos, triflatos e sulfonatos incluindo os seus hidratos sendo preferenciais e nitratos, incluindo os seus hidratos, tais como por exemplo nitratos de cálcio, sendo particularmente preferenciais.

O metal do grupo I preferencial (catião) é lítio e os catiões de metal do grupo II preferenciais são cálcio e magnésio com cálcio sendo especialmente preferencial. Conformemente, sais catalisadores preferenciais são nitrato de lantânio, triflato de lantânio, iodeto de lítio, nitrato

de lítio, nitrato de cálcio e os seus hidratos correspondentes.

A quantidade de catalisador usado pode variar dependendo da reatividade (velocidade de cura) e estabilidade de prateleira desejadas. Preferencialmente o catalisador está presente numa quantidade de 0,1 a 5 por cento em peso com base no peso da composição de amortecimento da vibração ou no peso total da formulação precursora.

Para a maioria das aplicações, o catalisador de metal será usado de cerca de 0,05 a menos do que 15 partes por peso com base no peso total da composição total. Catalisadores não metálicos podem ser geralmente usados em quantidades de 0,1 a 5% p com base no peso total da composição total.

O catalisador pode estar presente na parte A ou na parte B ou em ambas de uma composição precursora de dois componentes.

### **Plastificantes**

As composições podem adicionalmente compreender plastificantes para modificar a temperatura de transição do vidro da formulação. Os plastificantes podem ser usados desta maneira para deslocar o pico do fator de perda para gamas de temperatura onde o amortecimento da vibração máximo é desejado. Plastificantes adequados são compostos poliméricos que sejam compatíveis com as resinas de epóxi. Exemplos típicos incluem polióis de poliéster, poliolefinas tais como copolímeros de etileno e propileno, etc. Os plastificantes têm tipicamente uma viscosidade de mais do que cerca de 1000 cps a 25°C. Os plastificantes podem ter valores de viscosidade de 25°C de cerca de 1000 cps até

àqueles valores que são típicos para pastas. Os plastificantes podem estar presentes numa quantidade de 1 a 15% p. com base na quantidade total da composição total.

### **Enchimentos esféricos**

As composições compreendem adicionalmente uma combinação de enchimentos esféricos ou essencialmente esféricos (microesferas). Essencialmente esféricos significa que as partículas não são esferas perfeitas mas podem ainda ser melhor descritas como esferas. Os enchimentos esféricos são ocos. Eles podem ser inorgânicos ou orgânicos. "Ocos" significa que as esferas não são sólidas. As esferas ocas podem, por exemplo, conter um vácuo, um gás ou uma mistura de gases ou um líquido ou uma mistura de líquidos ou uma mistura de um ou mais gases e um ou mais líquidos.

#### **Microesferas inorgânicas:**

Os enchimentos esféricos do segundo conjunto são microesferas inorgânicas.

A concha de tais microesferas inorgânicas pode ser selecionada de uma variedade de materiais inorgânicos tais como óxidos de metal ou carbono, incluindo a título de exemplo vidro ou cerâmicos, etc.

As microesferas inorgânicas formam preferencialmente pós de fluxo livre. Preferencialmente têm um tamanho de partículas relativamente homogéneo. O tamanho de partícula médio é tipicamente entre cerca de 1 e cerca de 300  $\mu\text{m}$ , preferencialmente de cerca de 5 a cerca de 200  $\mu\text{m}$  e mais preferencialmente entre cerca de 10 e cerca de 100  $\mu\text{m}$ . As microesferas inorgânicas exibem preferencialmente uma densidade de menos do que cerca de 0,5  $\text{g/cm}^3$ , mais

preferencialmente de entre cerca de 0,1 e cerca de 0,45 g/cm<sup>3</sup> e especialmente preferencialmente de entre cerca de 0,1 e cerca de 0,4 g/cm<sup>3</sup>.

As microesferas inorgânicas são preferencialmente selecionadas para terem uma força de esmagamento vantajosa tal que essencialmente sobrevivam ao processamento do precursor incluindo mistura e extrusão. Elas são preferencialmente selecionadas tal que pelo menos 85% e mais preferencialmente pelo menos 90% de uma quantidade de tais microesferas incluídas no precursor sobrevivam à aplicação de uma pressão de pelo menos 2.500 e mais preferencialmente de pelo menos 4000 psi (libras por polegada quadrada) ao precursor.

As microesferas inorgânicas úteis na presente invenção têm preferencialmente uma superfície exterior lisa ao invés de uma superfície exterior áspera.

Microesferas inorgânicas ocas especialmente preferenciais incluem microesferas de vidro. Microesferas de vidro ocas estão comercialmente disponíveis, por exemplo, da 3M Company, St. Paul, Mn, EUA, sob a designação comercial SCOTCHLITE.

#### **Microesferas orgânicas:**

As composições proporcionadas aqui também contêm microesferas orgânicas no primeiro conjunto. As microesferas são ocas, em que "ocas" tem o mesmo significado como descrito acima.

As microesferas orgânicas são microesferas poliméricas. As microesferas poliméricas são feitas de polímeros orgânicos,

*i.e.* materiais compreendendo unidades de repetição derivadas de monómeros contendo pelo menos uma ligação carbono-carbono insaturada. Exemplos típicos de polímeros adequados incluem, mas não estão limitados a, polímeros ou copolímeros de acrilonitrilo, polímeros ou copolímeros de acrilato, polímeros ou copolímeros de vinilideno, polímeros ou copolímeros de poliacetato, polímeros ou copolímeros de poliéster, copolímeros de cloreto de vinilideno/acrilonitrilo, copolímeros de acrilato/acrilonitrilo ou suas combinações.

O diâmetro médio das microesferas orgânicas é preferencialmente entre 15 e 200  $\mu\text{m}$  e mais preferencialmente entre 20 e 180  $\mu\text{m}$ . Tipicamente, as microesferas orgânicas têm uma baixa densidade, tipicamente uma densidade de entre 0,01 e 0,3  $\text{g/cm}^3$ .

Preferencialmente, as microesferas orgânicas são compressíveis. Isto significa que o volume de microesferas orgânicas compressíveis é diminuído quando elas são sujeitas a uma pressão de, por exemplo, 5 bar. Preferencialmente, elas são elasticamente compressíveis, *i.e.* elas regressam essencialmente à sua forma e/ou dimensão original quando a pressão é removida.

As microesferas podem estar não expandidas ou pré-expandidas. Um exemplo de microesferas orgânicas adequadas são microesferas pré-expandidas. As microesferas orgânicas pré-expandidas podem compreender uma concha de polímero compreendendo, por exemplo, copolímeros de acrilonitrilo/acrílico ou copolímeros de cloreto de vinilideno/acrilonitrilo. A concha pode encapsular um núcleo compreendendo, por exemplo, mas não se limitando a,

vácuo, ar, nitrogénio, ou um ou mais hidrocarbonetos essencialmente (à temperatura ambiente) gasosos.

Microesferas ocas orgânicas pré-expandidas estão comercialmente disponíveis, por exemplo, da Lehmann & Voss, Hamburgo, Alemanha sob a designação comercial DUALITE.

Os enchimentos esféricos podem estar presentes numa quantidade de cerca de 10 por cento por peso ou mais, e mais preferencialmente de cerca de 15 por cento por peso ou mais com base no peso total da composição precursora ou da composição de amortecimento da vibração. Preferencialmente o enchimento esférico está presente numa quantidade de cerca de 10 a cerca de 35% p. com base no peso total da composição precursora ou da composição de amortecimento da vibração.

A composição compreende uma combinação de microesferas inorgânicas ou orgânicas. Tipicamente, a composição compreende uma quantidade maior (como determinada em % p) de microesferas inorgânicas do que orgânicas.

Tipicamente, as microesferas inorgânicas estão presentes numa quantidade de cerca de 8 a cerca de 30% p e as microesferas orgânicas podem estar presentes numa quantidade de pelo menos 1% p ou pelo menos 2% p e estão tipicamente compreendidas numa quantidade de cerca de 1 a cerca de 10% p com base na quantidade total da composição total.

As microesferas podem ser do mesmo ou de diferentes tamanhos. Por exemplo, um primeiro conjunto de microesferas pode ter um diâmetro de partícula médio de cerca de 5 a

cerca de 105  $\mu\text{m}$  e um segundo conjunto de microesferas pode ter um tamanho de partícula médio de cerca de 90 a 200  $\mu\text{m}$ .

As composições compreendem uma combinação de microesferas inorgânicas e orgânicas. Nessas combinações, as microesferas orgânicas podem ter um diâmetro maior (e.g. de cerca de 90 a cerca de 200  $\mu\text{m}$  mas não se limitando a eles) do que as esferas inorgânicas (e.g. de cerca de 5 a cerca de 105  $\mu\text{m}$  mas não se limitando a eles).

### **Adjuvantes**

As composições podem conter um ou mais adjuvantes. Os adjuvantes podem ser materiais conhecidos usados na preparação de composições contendo epóxi. Adjuvantes típicos incluem enchimentos adicionais, i.e. enchimentos não esféricos, diluentes reativos, promotores da adesão, pigmentos (pigmentos inorgânicos ou orgânicos incluindo mas não se limitando a óxido férrico, pó de tijolo, negro de carbono, óxido de titânio e similares), retardadores de chama, antioxidantes, etc.

### **Métodos para preparação das composições de amortecimento da vibração e dos seus precursores**

As composições de amortecimento da vibração são preparadas pela cura da composição precursora. Preferencialmente, as composições precursoras são curáveis à temperatura ambiente ou a temperaturas maiores do que a temperatura ambiente (25°C).

As composições precursoras contêm os ingredientes descritos acima. Preferencialmente, a composição precursora é uma composição de duas partes contendo uma parte A compreendendo o endurecedor (agente de cura) e um

componente B separado compreendendo a resina de epóxi flexível e rígida. Os enchimentos esféricos podem estar compreendidos na parte A ou na parte B ou em ambas.

Os componentes estão presentes em quantidades eficazes para originar composições precursoras extrudáveis. Num sistema de duas partes, ambas as partes são preferencialmente extrudáveis para permitir a distribuição e a mistura em cartuchos Pac duplos. A taxa de extrusão de cada parte pode ser medida pelo uso de um cartucho de 300 mL da Semco (disponível das PPG Industries, Hamburgo, Alemanha) através de uma abertura de bocal de 4 mm e uma pressão de 5 bar à temperatura ambiente (25°C). A taxa de extrusão resultante é preferencialmente acima de 40 g/min, mais preferencialmente pelo menos 45 g/min.

Além disso, os componentes, em particular as primeira e segunda resinas de epóxi, o agente de cura e os enchimentos esféricos estão presentes em quantidades eficazes tais que resulte uma composição de amortecimento da vibração com um pico do fator de perda de pelo menos 0,4, preferencialmente pelo menos 0,5.

O pico do fator de perda da composição de amortecimento da vibração está preferencialmente a uma temperatura entre 30 e 100°C, mais preferencialmente entre 55 e 85°C.

A amplitude de temperatura, à qual o fator de perda é maior do que 0,2, é preferencialmente pelo menos 30°C, preferencialmente 40°C e mais preferencialmente pelo menos 45°C.

Preferencialmente, a composição de amortecimento da vibração tem um módulo de Young no pico do fator de perda de 70 a 150 MPa.

Preferencialmente, os ingredientes e as suas quantidades são escolhidos tal que as composições de amortecimento da vibração tenham uma densidade de menos do que cerca de 0,90, menos do que cerca de 0,70 ou menos do que cerca de 0,60 g/cm<sup>3</sup>, preferencialmente menos do que cerca de 0,50 g/cm<sup>3</sup> e mais preferencialmente menos do que cerca de 0,45 g/cm<sup>3</sup>.

Além disso, os componentes, em particular as resinas de epóxi flexíveis e rígidas, o agente de cura e os enchimentos esféricos, podem estar presentes em quantidades tais que as composições de amortecimento da vibração tenham um módulo de Young à temperatura ambiente (25°C) de pelo menos cerca de 450, preferencialmente pelo menos cerca de 600 MPa e tipicamente menos do que cerca de 1500 MPa.

As quantidades dos componentes, em particular as resinas de epóxi flexíveis e rígidas, o agente de cura e os enchimentos esféricos, podem ser escolhidas tal que as composições de amortecimento da vibração tenham um módulo de Young a 100°C de mais do que cerca de 10 MPa.

O fator de perda, a amplitude de temperatura no pico do fator de perda e o módulo de Young, etc., podem ser determinados por ATMD.

Numa forma de realização típica de uma composição de amortecimento da vibração ou da sua composição precursora como descrito aqui, as resinas de epóxi rígidas estão

presentes numa quantidade de cerca de 25 a cerca de 35% p. com base no peso total da composição. As resinas de epóxi flexíveis podem estar presentes numa quantidade menor do que as resinas de epóxi rígidas. Quantidades típicas de resinas flexíveis variam de 9 a cerca de 20% p. com base no peso total das composições. Os agentes de cura podem estar presentes em quantidades de cerca de 12 a cerca de 18% p. com base no peso total das composições.

Os enchimentos esféricos podem estar presentes em quantidade de cerca de 18 a cerca de 32% p. com base no peso total da composição, preferencialmente de cerca de 2 a 8% p. de microesferas orgânicas e de cerca de 6 a 30% de microesferas inorgânicas. Além disso, a composição pode conter de cerca de 3 a 10% de plastificantes.

O processo de preparação da composição de amortecimento da vibração envolve o contacto da formulação precursora com um substrato, o qual é tipicamente um substrato de vibração sob condições operacionais. O substrato pode ser qualquer substrato para o qual é desejado amortecimento ou atenuação do som. Tal substrato pode ser metal, madeira, plástico, ou plástico reforçado com fibra.

A formulação pode ser usada numa ampla variedade de indústrias incluindo a indústria automóvel, a indústria dos eletrodomésticos e a indústria da construção. Portanto, é também proporcionado o uso das composições descritas aqui no amortecimento das vibrações, tal como por exemplo veículos a motor, motores a jato, ou ventiladores. A formulação é particularmente vantajosa na medida em que é de baixa densidade e baixa viscosidade tal que ela possa ser extrudada ou injetada em objetos de forma irregular tal

como os corpos ou componentes de veículos automóveis, aeronaves ou embarcações ou os alojamentos de aparelhos ou partes conectadas (diretamente ou indiretamente) aos aparelhos ou seu alojamento, ventiladores, tais como ventiladores de joeira e seus alojamentos incluindo componentes conectados aos ventiladores e/ou seus alojamentos tais como por exemplo ventiladores guias exteriores de aviões. Aparelhos típicos incluem motores de combustão, bombas, aparelhos elétricos, motores a jato, motores movidos a ar.

Portanto, a composição de amortecimento da vibração e a sua composição precursora são particularmente adequadas para o amortecimento da vibração em aeronaves, embarcações e veículos de motor tais como carros, camiões, motocicletas, comboios, navios, aviões, etc.

A formulação da invenção pode ser contactada com o substrato por quaisquer meios conhecidos na técnica, por exemplo pelo seu revestimento, pintura ou espalhamento ou pela sua injeção no substrato. Podem ser usadas ferramentas de aplicação conhecidas na técnica para este propósito.

Logo que a formulação seja contactada com o substrato, permite-se que a formulação cure, o que pode ocorrer à temperatura ambiente ou aquando da aplicação de calor.

Os seguintes exemplos são proporcionados para ilustrar adicionalmente a invenção sem a intenção de limitar a invenção a eles.

## **EXEMPLOS E MÉTODOS**

### **1. Medições de Análise Térmica Mecânica Dinâmica (ATMD)**

As medições de ATMD foram tomadas em amostras de 5 mm x 10 mm tendo uma espessura de cerca de 1,5 mm.

#### **1.1 Preparação da Amostra:**

A composição precursora foi extrudada de um cartucho Mixpac de 400 mL equipado com um bocal de mistura do tipo MC 13-18 da MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suíça). O produto foi depois espalhado até uma espessura de cerca de 1,5 mm usando um revestidor de laboratório.

Os espécimes foram curados durante 24 h à TR seguindo-se 2 h a 100°C num forno de ar forçado. Após arrefecimento, espécimes de 5 mm x 10 mm foram cortados das amostras curadas e sujeitos a medições de ATMD usando um DTAM V (disponível da Rheometric Scientific Inc., Piscataway, NJ 08854, EUA).

As definições do teste de DMTA V para o pico do fator de perda, do módulo de Young e da temperatura de transição do vidro foram:

modo de dobra de consola única  
orientação da montagem acionadora: horizontal  
teste de rampa de temperatura dinâmica  
gama de temperatura: -50°C/+200°C  
taxa de aquecimento: 2°C/min  
frequências: 1 Hz, 10 Hz  
tensão: 0,05%

### **1.2 Medição do pico do fator de perda e da temperatura de transição do vidro**

O tan delta, a razão do módulo de perda em relação ao módulo de armazenamento (fator de perda), é medido no modo de dobra sob as condições como descrito acima.

### **1.3 Determinação da amplitude de temperatura no pico do fator de perda**

A amplitude de temperatura foi obtida pelo registo do tan delta versus a temperatura aplicada, medindo o pico do fator de perda e medindo a janela de temperaturas à volta do pico do fator de perda ao qual um tan delta de 0,2 ou acima era ainda medido.

### **1.4 Determinação do módulo de Young**

O módulo de Young (a razão da amplitude do stress em relação à amplitude da tensão medida no modo de tração ou de dobra da ATMD como descrito acima) foi determinado às temperaturas indicadas.

## **2. Resistência à compressão**

A resistência à compressão da composição baseada em epóxi curada foi medida de acordo com ASTM D695. Um cartucho de 400 mL da "Mixpac" adequado para a razão mista B/A 2/1 foi enchido manualmente até 400 mL com as partes A e B numa razão de 1:2 por volume. Um bocal de mistura do tipo MC 13-18 da MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suíça) foi equipado no cartucho. Cerca de 50 g foram assim extrudados num molde revestido a Teflon tendo as dimensões de 12,7 mm (altura) x 12,7 mm (largura) x 25 m (comprimento) e estando aberto de um lado principal.

O molde foi colocado num forno de ar forçado e sujeito a um programa de cura. A temperatura do forno foi mantida durante 24 horas a 23°C, depois a temperatura foi mantida a 100°C durante 2 horas, de modo a curar a composição baseada em epóxi. Após a cura durante 2 horas a 100°C ter sido completada, a composição baseada em epóxi curada foi arrefecida até 23°C ao longo de um período de 45 minutos.

Os espécimes do teste foram comprimidos ao longo do seu eixo de 25 mm a uma velocidade de cruzeta de tensómetro constante de 1 mm/min pelo uso de um Testador de Tensão Modelo Zwick Z030 (Zwick GmbH & CO., Ulm, Alemanha), equipado com capacidade de aquecimento.

A resistência à compressão foi medida quer a 23°C (temperatura ambiente), quer a 100°C. Os espécimes do teste foram precondicionados no equipamento aquecido durante pelo menos 30 minutos antes do teste a 100°C.

Pelo menos três amostras foram medidas para cada composição de epóxi e a média dos resultados calculada e registada em MPa.

### **3. Viscosidade de Brookfield**

A viscosidade pode ser medida usando um modelo RVF equipado com um veio N° 7 rodando a 2 RPM e a 25 +/- 2°C.

### **4. Densidade**

A densidade das composições baseadas em epóxi curadas foi medida de acordo com ASTM D1622. Amostras da composição baseada em epóxi foram preparadas pela moldagem dos precursores correspondentes em moldes e cura num forno de ar forçado usando o programa de temperatura como descrito sob o método do teste "Resistência à Compressão". As

amostras curadas da composição baseada em epóxi foram removidas dos moldes e a suas dimensões exatas registadas. Cada amostra foi pesada e a densidade calculada e registada em gramas por  $\text{cm}^3$ .

### **5. Taxa de extrusão**

A taxa de extrusão foi determinada pela medição da quantidade extrudada após 60 s de aplicação de uma pressão de 5 bar através de um bocal de 4 mm.

Um cartucho de 400 mL da "Mixpac" adequado para a razão mista B/A 2/1 foi enchido manualmente até 400 mL com as partes A e B numa razão de 1:2 por volume. Um bocal de mistura do tipo MC 13-18 da MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suíça) foi equipado no cartucho. O produto foi extrudado do cartucho pelo uso de uma pistola de distribuição pneumática a uma pressão de 5 bar durante 60 segundos. Foram feitas medidas a condições ambientais ( $25^\circ\text{C}$ ). Cada precursor foi avaliado 3 vezes e a média dos resultados foi expressa em g/min.

### **6. Materiais**

EPIKOTE 232	Resina de epóxi rígida, uma combinação de resina de bisfenol A e de bisfenol F, disponível da Resolution Performance Products, Houston, TX 77002, EUA
CARDOLITE NC 514	Resina de epóxi flexível, disponível da Cardolite Europe N.V., Bélgica
CARDOLITE NC 513	Éter de glicidilo de fenol de alquilo, diluente reativo, disponível da Cardolite Europe N.V., Bélgica
SCOTCHLITE D32/4500 (referido como "bolhas de vidro")	Esferas de vidro ocas, tamanho de partícula média 85 $\mu\text{m}$ , disponível da 3M, St. Paul, Minnesota, E.U.A.
DUALITE E065/135D (referido como "Dualite")	Esferas de polímero pré-expandidas feitas de copolímero de acrilonitrilo, tamanho de partícula média 130 $\mu\text{m}$ , densidade: 0,065 $\text{g}/\text{cm}^3$ , disponível da Lehmann & Voss Co., Alemanha

LICOENE PPA 330	Copolímero de etileno-1-propeno como pasta translúcida; plastificante, disponível da Clariant, Alemanha
JEFFAMINE D230	Poliéteramina com peso molecular de 230, agente de cura, disponível da Huntsman Corporation, EUA
ANCAMINE K54	Fenol de tris-(dimetiloaminometilo), disponível da Air Product Chemicals Europe, Holanda
1-H imidazol	disponível da BASF, Alemanha
Nitrato de cálcio tetraidratado (referido como "nitrato de cálcio")	catalisador, disponível da Merck, Alemanha
APYRAL 24	Esferas de hidróxido de alumínio, tamanho de partícula ( $D_{50} = 8 \mu\text{m}$ ) disponível da Nabletc AG, Schwandorf, Alemanha

## 7. Exemplos 1 e 2

Preparação de uma composição precursora de dois componentes

Preparação da parte A

A JEFFAMINE D230 foi colocada num misturador mecânico 2-1 ao qual foi adicionada EPIKOTE 232 em porções à temperatura ambiente e sob mistura. A mistura foi continuada durante 60 min à TA. A mistura foi depois aquecida até 80°C e mantida a esta temperatura durante 60 min adicionais. Nitrato de cálcio e imidazol foram adicionados e misturados até ambos os materiais estarem completamente dissolvidos. A mistura foi depois arrefecida até à TA seguindo-se a adição de ANCAMINE K54. À mistura homogénea, as bolhas de vidro foram adicionadas e misturadas durante cerca de 30 min. Depois, as microesferas DUALITE foram adicionadas e misturadas durante 15 min rendendo uma pasta branca homogénea. Os ingredientes foram usados nas quantidades mostradas na tabela 1.

### Preparação da parte B

A resina básica (parte B) da presente invenção foi preparada pela combinação dos ingredientes listados na tabela 2 num misturador mecânico de 2 litros. Uma temperatura de menos do que 35°C foi mantida durante o processo de mistura, usando água de arrefecimento. As resinas de epóxi EPIKOTE 232, CARDOLITE NC 514 e CARDOLITE NC 513 foram misturadas com copolímero de etileno propeno (plastificante) durante cerca de 30 minutos. Após se alcançar uma mistura homogénea, as microesferas de vidro foram adicionadas e misturadas durante 15 min. Num passo final, as microesferas poliméricas foram adicionadas à mistura e misturadas até à homogeneidade. Estas misturas eram pastas tendo uma consistência lisa e uniforme. Os ingredientes foram usados nas quantidades como mostradas na tabela 2 (B1 e B2).

### Preparação da composição de amortecimento da vibração (A + B)

As partes A e B foram combinadas numa razão de A:B de 1:2 v/v usando um cartucho de 400 mL adequado para misturar a razão 2/1, da "Mixpac". Um bocal de mistura do tipo MC 13-18 da MIXPAC (Mixpac Systems, AG, Rotkreuz, Suíça) foi equipado no cartucho.

As composições precursoras foram extrudadas (a taxa de extrusão foi de 40 g/min) num transportador (uma lâmina de PTFE) e foram depois espalhadas até uma espessura de cerca de 1,5 mm pelo uso de um revestidor de laboratório. Os espécimes foram curados durante 24 h à TA seguindo-se 2 h a 100°C num forno. Após arrefecimento até à TA, os espécimes foram sujeitos ao procedimento de teste ATMD descrito acima. Os resultados são mostrados na tabela 3 (Ex 1).

### 8. Exemplo comparativo (C1)

A parte A, a parte B e a composição curada de A + B foram preparadas como descrito acima para o exemplo 1 com a exceção de que as bolhas de vidro ou as microesferas poliméricas foram substituídas por hidróxido de alumínio esférico (APYRAL 24).

A composição das partes A e B é mostrada nas tabelas 1 (A2) e 2 (B3) e as propriedades mecânicas da composição curada são mostradas na tabela 3 (C1).

Tabela 1: Composição da parte A

	A1 (% p.)	A2 (% p.)
JEFFAMINE D230	44	44
EPIKOTE 232	11	11
ANCAMINE K54	12	12
Nitrato de cálcio	6	6
1H-imidazol	1	1
“Bolhas de vidro”	22	
“Dualite”	4	
APYRAL 24		26
Total	100	100

Tabela 2: Composição da parte B

	B1 (% p.)	B2 (% p.)	B3 (% p.)
EPIKOTE 232	42	42	42
CARDOLITE NC 514	20	20	20
CARDOLITE NC 513	6	6	6
Bolhas de vidro	20	22	
Copolímero de etileno e propileno	8	8	8
Dualite	4	2	
APYRAL 24			24
Total	100	100	100

Tabela 3: Propriedades mecânicas das composições curadas

	Ex 1	Ex 2	C1
Composição	A1 + B1	A1 + B2	A2 + B3
Pico do fator de perda	> 0,45	> 0,45	> 0,45
T <sub>v</sub> (°C)	69	80	75
Módulo de Young a 25°C (MPa)	> 900	> 900	> 900
Módulo de Young a 100°C (MPa)	14	26	7
Módulo de Young no pico do fator de perda (MPa)	75	88	48
Amplitude de temperatura com um fator de perda maior do que 0,2 (°C)	46	40	> 40
Resistência à compressão a 25°C (MPa)	15		

Tabela 4: Composição em % p. do Ex 1 acima

Matéria-prima	Partes	% peso
EPIKOTE 232	94,88	31,63
CARDOLITE NC 514	40	13,33
CARDOLITE NC 513	12	4,00
“Bolhas de vidro”	61,95	20,65
Copolímero de etileno e propeno	16	5,33
“Dualite”	12	4,00
JEFFAMINE D230	44,33	14,78
ANCAMINE K54	11,8	3,93
Nitrato de cálcio	6,04	2,01
1H-imidazol	1	0,33
Total	300	100

Lisboa, 03 de Maio de 2013

## REIVINDICAÇÕES

1. Uma composição precursora curável para preparação de uma composição de amortecimento da vibração tendo uma densidade de menos do que  $0,9\text{ g/cm}^3$  compreendendo a referida composição precursora
  - (i) uma ou mais resinas de epóxi rígidas,
  - (ii) uma ou mais resinas de epóxi flexíveis,
  - (iii) um primeiro conjunto de microesferas ocas,
  - (iv) um segundo conjunto de microesferas ocas em que as microesferas do primeiro conjunto são diferentes em composição das microesferas do segundo conjunto e,  
um agente de cura capaz de reticular as resinas de epóxi rígidas e flexíveis e em que as microesferas do primeiro conjunto são microesferas orgânicas, e em que as microesferas do segundo conjunto são inorgânicas.
2. A composição precursora da reivindicação 1 em que a resina flexível é uma resina aromática.
3. A composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes em que as microesferas do primeiro conjunto têm um diâmetro médio de cerca de 90  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ .
4. A composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes em que as microesferas do segundo conjunto têm um diâmetro de partícula médio de cerca de 5  $\mu\text{m}$  a cerca de 105  $\mu\text{m}$  e as partículas do

primeiro conjunto têm um diâmetro de partícula médio de cerca de 90  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$ .

5. A composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes em que a resina de epóxi rígida é derivada de bisfenol A, de bisfenol F funcionalizados pelo epóxi ou uma sua combinação.
6. A composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes em que as microesferas do primeiro conjunto são orgânicas e estão presentes numa quantidade de cerca de 2 a 8% p..
7. A composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes em que as microesferas do segundo conjunto são inorgânicas e estão presentes numa quantidade de cerca de 18 a cerca de 32% p..
8. A composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes sendo injetável através de um bocal de 4 mm a condição ambiente e a uma pressão de 5 bar.
9. Uma composição de amortecimento da vibração obtenível pela cura de uma composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8.
10. A composição de amortecimento da vibração da reivindicação 11 tendo um Módulo de Young de pelo menos 10 MPa a 100°C.
11. A composição de amortecimento da vibração de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 ou 10 tendo uma

amplitude de temperatura no pico do fator de perda de pelo menos 40°C.

- 12.** A composição de amortecimento da vibração de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 10 tendo um fator de perda de pelo menos 0,45.
- 13.** Um método de preparação de uma composição de amortecimento da vibração, o referido método compreendendo
  - a) proporcionar de uma composição precursora de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10,
  - b) contacto da composição precursora com uma superfície,
  - c) cura da composição precursora.
- 14.** Um artigo compreendendo a composição de amortecimento da vibração de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 13.
- 15.** Uso de uma composição de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 a 12 para o amortecimento de vibrações em componentes de vibração.

Lisboa, 03 de Maio de 2013